

11061
 (58)



PCT
 WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
 Internationales Büro
 INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
 INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 6: A61K 7/13	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 97/04740 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 13. Februar 1997 (13.02.97)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP96/03120 (22) Internationales Anmeldedatum: 16. Juli 1996 (16.07.96) (30) Prioritätsdaten: 195 27 124.6 25. Juli 1995 (25.07.95) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; D-40191 Düsseldorf (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): HÖFFKES, Horst [DE/DE]; Carlo-Schmid-Strasse 113, D-40595 Düsseldorf (DE). SCHRADER, Dieter [DE/DE]; Bahlenstrasse 162, D-40589 Düsseldorf (DE). SCHOLZE, Barbara [DE/DE]; Itterstrasse 131, D-40589 Düsseldorf (DE).	(81) Bestimmungsstaaten: CZ, JP, PL, RU, SI, SK, US, eu- ropäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>	
(54) Title: OXIDATION COLORANTS FOR DYEING KERATINIC FIBERS, CONTAINING A SPECIAL COMBINATION OF DEVELOPER COMPONENTS AND ALKALISATION AGENTS (54) Bezeichnung: OXIDATIONSFÄRBEMITTEL ZUM FÄRZEN VON KERATINFASERN, DIE EINE SPEZIELLE KOMBINATION VON ENTWICKLERKOMPONENTEN UND ALKALISIERUNGSMITTEL ENTHALTEN (57) Abstract <p>Oxidation colorants for dyeing keratinic fibers, containing developer components and possibly coupling components in a water-containing vehicle, having as a developer component a pyrimidine derivative, with 2-4 amino substituents and 0-2 hydroxy substituents on the pyrimidine ring and, as an alkalisation agent, an amino acid or oligopeptide with at least one amino group and at least one -COOH- or -SO₃H- group, the 2.5 % solution of which in water has a pH of over 9.0, give extraordinarily brilliant colourings. In particular, a large number of hues can be obtained with practically pH-neutral formulations without the additional use of direct-drawing colorants.</p> (57) Zusammenfassung <p>Oxidationsfärbemittel zum Färben von Keratinfasern enthaltend Entwicklerkomponenten und gegebenenfalls Kupplerkomponenten in einem wasserhaltigen Träger, die als Entwicklerkomponente ein Pyrimidin-Derivat, das 2 - 4 Aminosubstituenten und 0 - 2 Hydroxysubstituenten am Pyrimidin-Ring aufweist und als Alkalisierungsmittel eine Aminosäure oder Oligopeptid mit mindestens einer Aminogruppe und mindestens einer -COOH- oder -SO₃H-Gruppe, deren 2,5-% ige Lösung in Wasser einen pH-Wert von größer 9,0 aufweist, enthalten, führen zu außergewöhnlich brillanten Ausfärbungen. Insbesondere sind mit praktisch pH-neutralen Formulierungen eine Vielzahl von Farbnuancen ohne zusätzliche Verwendung von direktziehenden Farbstoffen zugänglich.</p>		

WO 97/04740

PCT/EP96/03120

OXIDATIONSFÄRBEMITTEL ZUM FÄRBen VON KERATINFASERN DIE EINE SPEZIELLE KOMBINATION VON ENTWICKLERKOMPONENTEN UND ALKALISIERUNGSMITTEL ENTHALTEN

Die Erfindung betrifft Oxidationsfärbemittel zum Färben von Keratinfasern, die eine spezielle Kombination von Entwicklerkomponenten und Alkalisierungsmitteln enthalten.

Unter Keratinfasern sind dabei Pelze, Wolle, Federn und insbesondere menschliche Haare zu verstehen. Obwohl die erfindungsgemäßen Oxidationsfärbemittel in erster Linie zum Färben von Keratinfasern geeignet sind, steht prinzipiell einer Verwendung auch auf anderen Gebieten nichts entgegen.

Für das Färben von Keratinfasern, insbesondere menschlicher Haare, spielen die sogenannten Oxidationsfärbemittel wegen ihrer intensiven Farben und guten Echtheitseigenschaften eine bevorzugte Rolle. Solche Färbemittel enthalten Oxidationsfarbstoffvorprodukte, sogenannte Entwicklerkomponenten und in den meisten Fällen Kupplerkomponenten. Die Entwicklerkomponenten bilden unter dem Einfluß von Oxidationsmitteln oder von Luftsauerstoff untereinander oder unter Kupplung mit einer oder mehreren Kupplerkomponenten die eigentlichen Farbstoffe aus.

Zur Erzielung optimaler Färbeergebnisse werden die Oxidationsfärbemittel üblicherweise alkalisch eingestellt. Die meisten kommerziellen Produkte weisen pH-Werte von 9,0 bis 10,5 auf. Zur Einstellung des pH-Wertes wurde bisher üblicherweise Ammoniak verwendet; weiterhin sind vor allem in jüngster Zeit Produkte auf den Markt gekommen, die als Alkalisierungsmittel kurzkettige Alkanolamine enthalten. Durch letztere wird zwar das Problem des Ammoniakgeruches deutlich verringert, dennoch erscheinen diese Amine noch nicht als optimale Alkalisierungsmittel. So kann es insbesondere bei häufiger Anwendung in höheren Konzentrationen zu ungewünschten Beeinträchtigungen der Haarstruktur kommen. Außerdem können höhere Konzentrationen an Alkanolaminen, insbesondere in Kombination mit Wasserstoffperoxid, bei sehr empfindlichen Personen in einzelnen Fällen Reizungen der Kopfhaut verursachen. Schließlich wird bei Verwendung von Ammoniak und kurzkettigen Aminen zur pH-Wert-Einstellung bei

...

WO 97/04740

PCT/EP96/03120

- 3 -

Gegenstand der Erfindung sind daher Oxidationsfärbemittel zum Färben von Keratinfasern, enthaltend Entwicklerkomponenten sowie gewünschtenfalls Kupplerkomponenten in einem wasserhaltigen Träger, die

- als Entwicklerkomponente ein Pyrimidin-Derivat, das 2 - 4 Aminosubstituenten und 0 - 2 Hydroxysubstituenten am Pyrimidin-Ring aufweist, und
- als Alkalisierungsmittel Aminosäuren oder Oligopeptide mit mindestens einer Aminogruppe und mindestens einer -COOH- oder -SO₃H-Gruppe, deren 2,5-%ige Lösung in Wasser einen pH-Wert von größer 9,0 aufweist, enthalten.

In den erfindungsgemäßen Oxidationsfärbemitteln werden als Entwicklerkomponente Pyrimidin-Derivate mit 2 - 4 Aminosubstituenten und 0 - 2 Hydroxysubstituenten am Pyrimidin-Ring verwendet.

Die erfindungsgemäß verwendeten Pyrimidin-Derivate, wie beispielsweise 2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin, 2-Hydroxy-4,5,6-triaminopyrimidin, 4-Hydroxy-2,5,6-triaminopyrimidin und 2,4-Dihydroxy-5,6-diaminopyrimidin, sind dem Fachmann bekannte Verbindungen. Stellvertretend für eine Vielzahl von Druckschriften, die diese Verbindungen offenbaren, wird auf die DE-OS 23 59 399 sowie die Monographie von Kh. Schrader, Grundlagen und Rezepturen der Kosmetika, Dr. Alfred Hüthig Verlag, Heidelberg, 2. Auflage, verwiesen. Insbesondere auf den Inhalt der DE-OS 23 59 399, soweit er die Herstellung der Verbindungen offenbart, wird ausdrücklich Bezug genommen.

2-Hydroxy-4,5,6-triaminopyrimidin und 2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin sind erfindungsgemäß bevorzugte Entwickler-Komponenten. Insbesondere führt die Verwendung des 2,4,5,6-Tetraaminopyrimidins zu hervorragenden Ergebnissen.

Die erfindungsgemäßen Oxidationsfärbemittel enthalten spezielle Alkalisierungsmittel.

Bevorzugte Alkalisierungsmittel sind Aminocarbonsäuren, insbesondere α -Aminocarbonsäuren und ω -Aminocarbonsäuren. Unter den α -Aminocarbonsäuren sind wiederum Lysin und insbesondere Arginin besonders bevorzugt.

...

WO 97/04740

PCT/EP96/03120

- 5 -

Resorcin, 2-Methylresorcin und 4-Chlorresorcin sind für die erfindungsgemäßen Oxidationsfärbemittel besonders geeignete Kupplerkomponenten.

Neben den bevorzugt eingesetzten Entwickler- und gegebenenfalls Kuppler-Komponenten können die erfindungsgemäßen Oxidationsfärbemittel noch weitere Entwickler- und gegebenenfalls Kuppler-Komponenten enthalten, wenn ganz bestimmte Farbnuancen erzielt werden sollen.

Als Entwicklerkomponenten werden üblicherweise primäre aromatische Amine mit einer weiteren, in para- oder ortho-Position befindlichen freien oder substituierten Hydroxy- oder Aminogruppe, Diaminopyridinderivate, heterocyclische Hydrazone und 4-Aminopyrazolonderivate eingesetzt.

Spezielle Vertreter sind beispielsweise p-Toluyldiamin, p-Aminophenol, N,N-Bis-(2-hydroxyethyl)-p-phenylendiamin, 2-(2,5-Diaminophenyl)-ethanol, 2-(2,5-Diaminophenoxy)-ethanol, 1-Phenyl-3-carboxyamido-4-amino-pyrazolon-5 und 4-Amino-3-methylphenol.

Die erfindungsgemäßen Haarfärbemittel enthalten sowohl die Entwicklerkomponenten als auch gegebenenfalls die Kupplerkomponenten bevorzugt in einer Menge von 0,01 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das gesamte Oxidationsfärbemittel.

Werden sowohl Entwicklerkomponenten als auch Kupplerkomponenten eingesetzt, so geschieht dies im allgemeinen in etwa molaren Mengen zueinander. Wenn sich auch der molare Einsatz als zweckmäßig erwiesen hat, so ist ein gewisser Überschuß einzelner Oxidationsfarbstoffvorprodukte nicht nachteilig, so daß Entwicklerkomponenten und Kupplerkomponenten in einem Mol-Verhältnis von 1 : 0,5 bis 1 : 2 enthalten sein können.

Die Entwickler- und Kupplerkomponenten werden üblicherweise in freier Form eingesetzt. Bei Substanzen mit Aminogruppen kann es aber bevorzugt sein, sie in Salzform, insbesondere in Form der Hydrochloride und Hydrobromide einzusetzen.

Durch die erfindungsgemäße Wahl der Entwickler- und Alkalisierungskomponenten sind praktisch alle Farbtöne durch alleinige Verwendung von Oxidationsfarbstoffen zugänglich. Es ist daher nur noch in wenigen Ausnahmefällen notwendig,

...

WO 97/04740

PCT/EP96/03120

- 7 -

anionische Gruppe wie z. B. eine Carboxylat-, Sulfat-, Sulfonat- oder Phosphat-Gruppe und eine lipophile Alkylgruppe mit etwa 10 bis 22 C-Atomen. Zusätzlich können im Molekül Glykol- oder Polyglykoether-Gruppen, Ether-, Amid- und Hydroxylgruppen sowie in der Regel auch Estergruppen enthalten sein. Beispiele für geeignete anionische Tenside sind, jeweils in Form der Natrium-, Kalium- und Ammonium- sowie der Mono-, Di- und Trialkanolammoniumsalze mit 2 oder 3 C-Atomen in der Alkanolgruppe,

- lineare und verzweigte Fettsäuren mit 8 bis 22 C-Atomen (Seifen),
- Ethercarbonsäuren der Formel $R-O-(CH_2-CH_2O)_x-CH_2-COOH$, in der R eine lineare Alkylgruppe mit 10 bis 22 C-Atomen und $x = 0$ oder 1 bis 16 ist,
- Acylsarcoside mit 10 bis 18 C-Atomen in der Acylgruppe,
- Acyltauride mit 10 bis 18 C-Atomen in der Acylgruppe,
- Acylisethionate mit 10 bis 18 C-Atomen in der Acylgruppe,
- Sulfobernsteinsäuremono- und -dialkylester mit 8 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe und Sulfobernsteinsäuremono-alkylpolyoxyethylester mit 8 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe und 1 bis 6 Oxyethylgruppen,
- lineare Alkansulfonate mit 12 bis 18 C-Atomen,
- lineare Alpha-Olefinsulfonate mit 12 bis 18 C-Atomen,
- Alpha-Sulfofettsäuremethylester von Fettsäuren mit 12 bis 18 C-Atomen,
- Alkylsulfate und Alkylpolyglykoethersulfate der Formel $R-O(CH_2-CH_2O)_x-OSO_3H$, in der R eine bevorzugt lineare Alkylgruppe mit 10 bis 18 C-Atomen und $x = 0$ oder 1 bis 12 ist,
- Gemische oberflächenaktiver Hydroxysulfonate gemäß DE-A-37 25 030,
- sulfatierte Hydroxyalkylpolyethylen- und/oder Hydroxyalkylenpropylenglykol-ether gemäß DE-A-37 23 354,
- Sulfonate ungesättigter Fettsäuren mit 12 bis 24 C-Atomen und 1 bis 6 Doppelbindungen gemäß DE-A-39 26 344,
- Ester der Weinsäure und Zitronensäure mit Alkoholen, die Anlagerungsprodukte von etwa 2-15 Molekülen Ethylenoxid und/oder Propylenoxid an Fettalkohole mit 8 bis 22 C-Atomen darstellen.

Bevorzugte anionische Tenside sind Alkylsulfate, Alkylpolyglykoethersulfate und Ethercarbonsäuren mit 10 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe und bis zu 12 Glykoethergruppen im Molekül sowie insbesondere Salze von gesättigten und insbesondere ungesättigten C8-C22-Carbonsäuren, wie Ölsäure, Stearinsäure, Isostearinsäure und Palmitinsäure.

...

WO 97/04740

PCT/EP96/03120

- 9 -

- Anlagerungsprodukt von Ethylenoxid an Fettsäurealkanolamide.

Beispiele für die in den erfindungsgemäßen Haarbehandlungsmitteln verwendbaren kationischen Tenside sind insbesondere quartäre Ammoniumverbindungen. Bevorzugt sind Ammoniumhalogenide wie Alkyltrimethylammoniumchloride, Dialkyldimethylammoniumchloride und Trialkylmethylammoniumchloride, z. B. Cetyltrimethylammoniumchlorid, Stearyltrimethylammoniumchlorid, Distearyl dimethylammoniumchlorid, Lauryldimethylammoniumchlorid, Lauryldimethylbenzylammoniumchlorid und Tricetylmethylammoniumchlorid. Weitere erfindungsgemäß verwendbare kationische Tenside stellen die quaternisierten Proteinhydrolysate dar.

Erfindungsgemäß ebenfalls geeignet sind kationische Silikonöle wie beispielsweise die im Handel erhältlichen Produkte Q2-7224 (Hersteller: Dow Corning; ein stabilisiertes Trimethylsilylamodimethicon), Dow Corning 929 Emulsion (enthaltend ein hydroxyl-amino-modifiziertes Silicon, das auch als Amodimethicone bezeichnet wird), SM-2059 (Hersteller: General Electric), SLM-55067 (Hersteller: Wacker) sowie Abil^R-Quat 3270 und 3272 (Hersteller: Th. Goldschmidt; diquaternäre Polydimethylsiloxane, Quaternium-80).

Alkylamidoamine, insbesondere Fettsäureamidoamine wie das unter der Bezeichnung Tego Amid^{RS} 18 erhältliche Stearylamidopropyldimethylamin, zeichnen sich neben einer guten konditionierenden Wirkung speziell durch ihre gute biologische Abbaubarkeit aus.

Ebenfalls sehr gut biologisch abbaubar sind quaternäre Esterverbindungen, sogenannte "Esterquats", wie die unter dem Warenzeichen Stepantex^R vertriebenen Dialkylammoniummethosulfate und Methyl-hydroxyalkyl-dialkoyloxyalkyl-ammoniummethosulfate.

Ein Beispiel für ein als kationisches Tensid einsetzbares quaternäres Zuckerderivat stellt das Handelsprodukt Glucquat^R 100 dar, gemäß CTFA-Nomenklatur ein "Lauryl Methyl Gluceth-10 Hydroxypropyl Dimonium Chloride".

Bei den als Tenside eingesetzten Verbindungen mit Alkylgruppen kann es sich jeweils um einheitliche Substanzen handeln. Es ist jedoch in der Regel bevorzugt, bei der Herstellung dieser Stoffe von nativen pflanzlichen oder tierischen Rohstof-

...

WO 97/04740

PCT/EP96/03120

- 11 -

- Verdickungsmittel wie Agar-Agar, Guar-Gum, Alginate, Xanthan-Gum, Gummi arabicum, Karaya-Gummi, Johannisbrotkemmehl, Leinsamengummen, Dextrane, Cellulose-Derivate, z. B. Methylcellulose, Hydroxyalkylcellulose und Carboxymethylcellulose, Stärke-Fractionen und Derivate wie Amylose, Amylopektin und Dextrine, Tone wie z. B. Bentonit oder vollsynthetische Hydrokolloide wie z.B. Polyvinylalkohol,
- Strukturanten wie Glucose, Maleinsäure und Milchsäure,
- haarkonditionierende Verbindungen wie Phospholipide, beispielsweise Sojalecithin, Ei-Lecitin und Kephalline, sowie Silikonöle,
- Proteinhydrolysate, insbesondere Elastin-, Kollagen-, Keratin-, Milcheiweiß-, Sojaprotein- und Weizenproteinhydrolysate, deren Kondensationsprodukte mit Fettsäuren sowie quaternisierte Proteinhydrolysate,
- Parfümöle, Dimethylisobutyl und Cyclodextrine,
- Lösungsvermittler wie Ethanol, Isopropanol, Ethylenglykol, Propylenglykol, Glycerin und Diethylenglykol,
- Farbstoffe zum Einfärben der Zubereitungen,
- Antischuppenwirkstoffe wie Piroctone Olamine und Zink Omadine,
- weitere Substanzen zur Einstellung des pH-Wertes,
- Wirkstoffe wie Panthenol, Pantothenensäure, Allantoin, Pyrrolidonsäuren und deren Salze, Pflanzenextrakte und Vitamine,
- Cholesterin,
- Lichtschutzmittel,
- Konsistenzgeber wie Zuckerester, Polyolester oder Polyolalkylether,
- Fette und Wachse wie Walrat, Bienenwachs, Montanwachs, Paraffine, Fettalkohole und Fettsäureester,
- Fettsäurealkanolamide,
- Komplexbildner wie EDTA, NTA und Phosphonsäuren,
- Quell- und Penetrationsstoffe wie Glycerin, Propylenglykolmonoethylether, Carbonate, Hydrogencarbonate, Guanidine, Harnstoffe sowie primäre, sekundäre und tertiäre Phosphate,
- Trübungsmittel wie Latex,
- Perlglanzmittel wie Ethylenglykolmono- und -distearat,
- Treibmittel wie Propan-Butan-Gemische, N₂O, Dimethylether, CO₂ und Luft,
- Antioxidantien
sowie
- weitere Alkalisierungsmittel wie beispielsweise Ammoniak, Monoethanolamin, 2-Amino-2-methylpropanol und 2-Amino-2-methylpropan-1,3.

...

WO 97/04740

PCT/EP96/03120

- 13 -

Weiterhin Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung eines erfindungsgemäßen Mittels zur Färbung von Keratinfasern, insbesondere menschlichen Haaren.

Schließlich umfaßt die Erfindung auch ein Verfahren zum Färben von Keratinfasern, insbesondere menschlichen Haaren, unter Verwendung eines erfindungsgemäßen Mittels.

Das nachfolgende Beispiel soll den Erfindungsgegenstand näher erläutern.

...

WO 97/04740

PCT/EP96/03120

- 15 -

polyacrylathaltigen Entwickler (enthaltend 3 % H_2O_2 ; pH-Wert: ca. 3,5) im V rhält-
nis 5:4 resultierte eine gebrauchsfertige Färbemischung mit einem pH-Wert von
ca. 7,5.

Die Ausfärbung von hellblonden Haarsträhnen mit dieser Färbemischung ergab
einen ausdrucksvollen Mahagoniton.

WO 97/04740

PCT/EP96/03120

- 17 -

Kupplerkomponenten in einer Menge von 0,01 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das gesamte Färbemittel, enthalten sind.

8. Oxidationsfärbemittel nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß es einen pH-Wert von 6,5 bis 8,5 aufweist.
9. Oxidationsfärbemittel nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens ein direktziehender Farbstoff enthalten ist.
10. Oxidationsfärbemittel nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß der direktziehende Farbstoff 4-Amino-2-nitro-diphenylamin-2'-carbonsäure oder 6-Nitro-1,2,3,4-tetrahydrochinoxalin ist.
11. Oxidationsfärbemittel nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß es ein anionisches Tensid enthält.
12. Oxidationsfärbemittel nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß das anionische Tensid ein Salz einer gesättigten oder ungesättigten C8-C22-Carbonsäure ist.
13. Verwendung eines Mittels nach einem der Ansprüche 1 bis 12 zur Färbung von Keratinfasern, insbesondere menschlichen Haaren.
14. Verfahren zur Färbung von Keratinfasern, insbesondere menschlichen Haaren, dadurch gekennzeichnet, daß ein Mittel gemäß Ansprüchen 1 bis 12 auf das Haar aufgebracht und nach einer Einwirkzeit wieder abgespült wird

...

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 96/03120

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE-A-3929333	07-03-91	AT-T- 119024	15-03-95
		DE-D- 59008607	06-04-95
		WO-A- 9103230	21-03-91
		EP-A- 0491003	24-06-92
		ES-T- 2069749	16-05-95
		JP-T- 5500224	21-01-93

WO-A-9319725	14-10-93	DE-A- 4211450	07-10-93
		AT-T- 131720	15-01-96
		DE-D- 59301219	01-02-96
		EP-A- 0634923	25-01-95
		ES-T- 2081213	16-02-96

DE-A-2852252	04-09-80	NONE	

DE-A-2215303	12-10-72	US-A- 3861868	21-01-75
		BE-A- 781384	29-09-72
		CA-A- 986019	23-03-76
		FR-A- 2132214	17-11-72
		NL-A- 7204287	03-10-72
		GB-A- 1334817	24-10-73

DE-A-4409143	21-09-95	WO-A- 9524886	21-09-95

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 1992)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internat. als Aktenzeichen
PCT/EP 96/03120

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE-A-3929333	07-03-91	AT-T- 119024 DE-D- 59098607 WO-A- 9103230 EP-A- 0491003 ES-T- 2069749 JP-T- 5500224	15-03-95 06-04-95 21-03-91 24-06-92 16-05-95 21-01-93
WO-A-9319725	14-10-93	DE-A- 4211450 AT-T- 131720 DE-D- 59301219 EP-A- 0634923 ES-T- 2081213	07-10-93 15-01-96 01-02-96 25-01-95 16-02-96
DE-A-2852252	04-09-80	KEINE	
DE-A-2215303	12-10-72	US-A- 3861868 BE-A- 781384 CA-A- 986019 FR-A- 2132214 NL-A- 7204287 GB-A- 1334817	21-01-75 29-09-72 23-03-76 17-11-72 03-10-72 24-10-73
DE-A-4409143	21-09-95	WO-A- 9524886	21-09-95

Formblatt PCT/ISA/210 (Anhang Patentformblatt) (Juli 1992)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 96/03119

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE-A-2215303	12-10-72	US-A- 3861868	21-01-75
		BE-A- 781384	29-09-72
		CA-A- 986019	23-03-76
		FR-A- 2132214	17-11-72
		NL-A- 7204287	03-10-72
		GB-A- 1334817	24-10-73

EP-A-352375	31-01-90	AT-T- 113465	15-11-94
		AU-B- 618753	09-01-92
		AU-A- 2236888	22-03-90
		DE-D- 3852030	08-12-94

THIS PAGE BLANK (USPTO)